

NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP2003288939
Publication date: 2003-10-10
Inventor: KIDA YOSHINORI; KINOSHITA AKIRA; MIYAKE
MASAHIDE; FUJIMOTO MASAHISA; JINNO MARUO
Applicant: SANYO ELECTRIC CO
Classification:
- international: **C07F9/09; H01M10/40; C07F9/00; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; C07F9/09**
- european:
Application number: JP20020090146 20020328
Priority number(s): JP20020090146 20020328

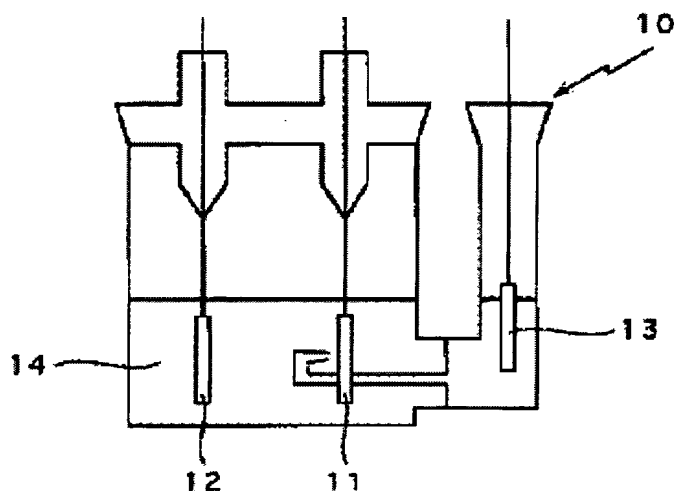
Report a data error here

Abstract of JP2003288939

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery with high safety and sufficient charge and discharge characteristics, having a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving a solute in a nonaqueous solvent.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte battery has a positive electrode 11, a negative electrode 12, and a nonaqueous electrolyte 14 prepared by dissolving a solute in a nonaqueous solvent, the nonaqueous solvent in the nonaqueous electrolyte 14 contains a melted salt at normal temperature and a carbonate, and 50 vol.% or more of the carbonate is contained in the nonaqueous solvent.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-288939

(P2003-288939A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード*(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 4 H 0 5 0

C 0 7 F 9/09

C 0 7 F 9/09

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-90146(P2002-90146)

(22) 出願日 平成14年3月28日(2002. 3. 28)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 喜田 佳典

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 木下 晃

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 10008/572

弁理士 松川 克明

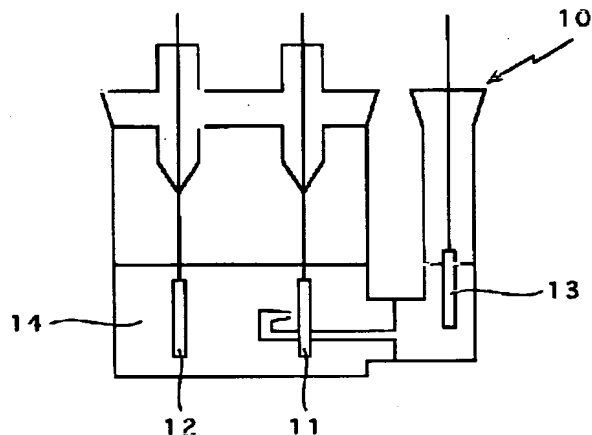
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、負極と、非水系溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解質電池において、非水電解液を改善し、安全性に優れると共に、十分な充放電特性が得られる非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 正極11と、負極12と、非水系溶媒に溶質が溶解された非水電解液14とを備えた非水電解質電池において、上記の非水電解液14における非水系溶媒が、常温熔融塩とカーボネートとを含み、この非水系溶媒中にカーボネートが50体積%以上含有されるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水系溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解質電池において、上記の非水電解液における非水系溶媒が、常温溶融塩とカーボネートとを含み、この非水系溶媒中にカーボネートが50体積%以上含有されていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質電池において、上記の常温溶融塩がテトラアルキル四級アンモニウム塩であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解質電池において、上記の非水電解液における溶質にLiPF₆が含まれていることを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と、負極と、非水系溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解質電池に係り、特に、非水電解液における非水系溶媒を改善し、非水電解質電池における安全性を高めると共に、充放電特性を向上させた点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の1つとして、非水系溶媒に溶質が溶解された非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質電池においては、その非水電解液として、一般にエチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の有機溶媒に、LiBF₄やLiPF₆等のリチウム塩からなる溶質を溶解させたものが使用されている。

【0004】しかし、非水電解液に用いる上記のような有機溶媒は可燃性であるため、過充電等の異常な操作時に安全性に問題が生じるおそれがあり、このため、従来においては、過充電されないように保護回路を設ける等により安全性を高めるようにしていたが、この場合、コストが高く付く等の問題があった。

【0005】このため、近年においては、非水電解液の溶媒に、安全性に優れた常温溶融塩を用いることが検討され、特開平11-260400号公報に示されるように、環状及び／又は鎖状カーボネートを0.1～30体積%含有する常温溶融塩を溶媒として用いることが提案されている。

【0006】しかし、このように環状及び／又は鎖状カーボネートを0.1～30体積%含有する常温溶融塩を非水電解液の溶媒に用いた場合、この非水電解液の粘性が高くなって、イオン導電率が低くなり、十分な充放電特性が得られなくなるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、非水電解

質電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、非水電解液を改善し、安全性に優れると共に、十分な充放電特性が得られる非水電解質電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明における非水電解質電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、非水系溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解質電池において、上記の非水電解液における非水系溶媒が、常温溶融塩とカーボネートとを含み、この非水系溶媒中にカーボネートが50体積%以上含有されるようにしたのである。

【0009】そして、この発明における非水電解質電池においては、非水電解液における非水系溶媒が、常温溶融塩とカーボネートとを含むようにしたため、上記の常温溶融塩により、過充電等の異常な操作時における安全性が高まり、またこの非水系溶媒中にカーボネートが50体積%以上含有されるようにしたため、非水電解液の粘性が低下して、この非水電解液のイオン導電率が高まり、十分な充放電特性が得られるようになる。特に、安全性を高めると共に、この非水電解液のイオン導電率を高めて、充放電特性を向上させるためには、上記の非水系溶媒中にカーボネートが50～90体積%、より好ましくは70～85体積%の範囲で含有されるようにすることが好ましい。

【0010】ここで、上記の常温溶融塩としては、充電時に負極と反応するのを抑制するため、テトラアルキル四級アンモニウム塩を用いることが好ましい。

【0011】そして、このテトラアルキル四級アンモニウム塩におけるカチオンが、(CH₃)₃R¹N⁺（式中、R¹は、炭素数が3～8のアルキル基である。）からなるトリメチルアルキルアンモニウムであり、またこのテトラアルキル四級アンモニウム塩のアニオンが、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N⁻から選択される少なくとも1つであることが好ましく、具体的には、トリメチルプロピルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルオクチルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルアリルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルヘキシルアンモニウム・ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、トリメチルエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリメチルアリルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、トリメチルプロピルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド、テトラエチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチ

ルスルホニル)アセトアミド、トリエチルメチルアンモニウム・2, 2, 2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルホニル)アセトアミド等のテトラアルキル四級アンモニウム塩を用いることができる。

【0012】また、上記のカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルを使用することができ、これらを単独又は複数組み合わせ使用することができ、一般に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物を用いることが好ましい。

【0013】また、上記の非水電解液における非水系溶媒には、上記の常温溶融塩とカーボネート以外に、非水電解液の特性を低下させない程度で、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン等の他の非水系溶媒を加えることもできる。

【0014】また、上記の非水電解液における溶質としては、従来の非水電解質電池において一般に使用されているものを用いることができ、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 等から選択される少なくとも1種を用いることができ、特に、二次電池として使用する場合において、充放電効率を向上させるためには、 LiPF_6 を含む溶質を用いることが好ましい。

【0015】ここで、この発明における非水電解質電池は、上記のような非水電解液を用いることを特徴とするものであり、それ以外の正極や負極については特に限定されず、従来の非水電解質電池において一般に用いられているものを使用することができる。

【0016】そして、正極における正極活物質としては、例えば、遷移金属の酸化物、硫化物、窒化物及びこれらにリチウムが含有された複化合物を使用することができ、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 MnO_2 等を使用することができる。

【0017】また、負極における負極活物質としては、例えば、金属リチウムや、 Li-Al 、 Li-In 、 Li-Sn 、 Li-Pb 、 Li-Bi 、 Li-Ga 、 Li-Sr 、 Li-Si 、 Li-Zn 、 Li-Cd 、 Li-Ca 、 Li-Ba 等のリチウム合金の他に、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な金属化合物や炭素材料等を用いることができる。

【0018】

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質電池に使用する非水電解液について、実験を行い、この発明の条件を満たす非水電解液が適切なイオン導電率を示すことを比較例を挙げて明らかにすると共に、この発明の実施例に係る非水電解質電池において、適切に充放電が行えることを明らかにする。なお、この発明における非水電解質電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0019】(実験1) 非水電解液を作製するにあたり、非水系溶媒として、常温溶融塩のビストリフルオロメチルスルホニルイミドトリメチルオクチルアンモニウム(TMOATFSI)とジエチルカーボネート(DEC)とを用い、これらを下記の表1に示した体積比で混合させた混合溶媒を用いるようにした。

【0020】そして、上記のような体積比になった各混合溶媒に、それぞれ溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 1mol/l の濃度になるように溶解させて、各非水電解液を作製した。

【0021】次いで、このように作製した各非水電解液について、導電率測定装置(東亜社製)を用いて、それぞれ -20°C 、 0°C 、 25°C 、 45°C 、 60°C におけるイオン導電率(mS/cm)を測定し、その結果を下記の表1に合わせて示した。

【0022】

【表1】

溶媒の体積比		イオン導電率 (mS/cm)				
TMOATFSI	DEC	-20°C	0°C	25°C	45°C	60°C
1	0	0.05未満	0.05未満	0.05未満	0.20	0.48
3	1	0.05未満	0.07	0.38	0.95	1.84
1	1	0.21	0.62	1.69	2.76	3.83
1	3	0.84	1.62	2.90	4.08	5.03

【0023】この結果から明らかなように、常温溶融塩のビストリフルオロメチルスルホニルイミドトリメチル

オクチルアンモニウム(TMOATFSI)とジエチルカーボネート(DEC)とを用いた溶媒中において、ジ

エチルカーボネート（DEC）の体積比率が50体積%以上になったこの発明の条件を満たす非水電解液は、ジエチルカーボネート（DEC）の体積比率が50体積%未満の非水電解液に比べてイオン導電率が大きく向上しており、ジエチルカーボネート（DEC）の体積比率が75体積%になった非水電解液においては、イオン導電率がさらに大きく向上していた。

【0024】（実施例1、2）実施例1、2においては、非水電解液を作製するにあたり、下記の表2に示すように、非水系溶媒として、常温溶融塩のビストリフルオロメチルスルホニルイミドトリメチルオクチルアンモニウム（TMOATFSI）と、エチレンカーボネート（EC）と、ジエチルカーボネート（DEC）とを、15：15：70の体積比率で混合させた混合溶媒を用い、この混合溶媒に溶質を溶解させるにあたり、実施例1では $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiPF_6 とがそれぞれ0.5mol/lの濃度になるようにし、実施例2では LiPF_6 が1mol/lの濃度になるようにして、各非水電解液を作製した。

【0025】また、正極を作製するにあたっては、正極活物質の LiCoO_2 と、導電剤の人造黒鉛と、結着剤のポリフッ化ビニリデンとを、90：5：5の重量比で混合し、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えてス

ラリー作製し、このスラリーを厚みが20 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、これを120℃で2時間真空乾燥させ、圧延させた後、20mm×20mmの大きさに切断して正極を作製した。

【0026】そして、図1に示すように、上記のようにして作製した各非水電解液14を、それぞれ試験セル容器10内に注液させると共に、作用極に上記の正極11を使用する一方、対極となる負極12と、参照極13とにそれぞれリチウム金属を用いて、実施例1、2の各試験用電池を作製した。なお、上記の負極12には30mm×30mmの大きさになったリチウム金属を、上記の参照極13には10mm×10mmの大きさになったリチウム金属を用いた。

【0027】次に、上記のように作製して実施例1、2の各試験用電池を使用し、充電電流0.25mA/cm²で4.3V（vs. Li/Li^+ ）まで充電した後、放電電流0.25mA/cm²で2.75V（vs Li/Li^+ ）まで放電して、充電容量に対する放電容量の比率（充放電効率）を求め、その結果を下記の表2に合わせて示した。

【0028】

【表2】

	溶媒の組成（体積%）			溶質の濃度（mol/l）		充放電効率（%）
	TMOATFSI	EC	DEC	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	LiPF_6	
実施例1	15	15	70	0.5	0.5	98
実施例2	15	15	70	0	1.0	98

【0029】この結果から明かなように、常温溶融塩のビストリフルオロメチルスルホニルイミドトリメチルオクチルアンモニウム（TMOATFSI）と、カーボネートであるエチレンカーボネート（EC）と、ジエチルカーボネート（DEC）とを用いた溶媒中において、カーボネートの合計の体積比率が50体積%以上の85体積%になった非水系溶媒に、 LiPF_6 を含む溶質を溶解させた非水電解液を用いた実施例1、2の各試験用電池においては、高い充放電効率を得られ、二次電池として有効に利用できることが分かった。

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質電池においては、非水電解液における非水系溶媒が常温溶融塩とカーボネートとを含むようにしたため、上記の常温溶融塩により、過充電等の異常な操作時における安全性が高まり、またこの非水系溶媒中にカー

ボネートが50体積%以上含有されるようにしたため、この非水電解液の粘性が低下して、非水電解液のイオン導電率が高まり、十分な充放電特性が得られるようになった。

【0031】特に、上記の非水電解液に LiPF_6 を含む溶質を用いると、高い充放電効率を得られるようになり、安全性が高く、充放電特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになった。

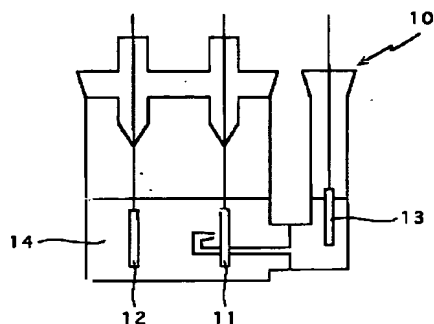
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1、2において作製した試験用電池の概略説明図である。

【符号の説明】

- 11 作用極（正極）
- 12 対極（負極）
- 13 参照極
- 14 非水電解液

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 雅秀
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 藤本 正久
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 神野 丸男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
Fターム(参考) 4H050 AA03 AB80
5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AL01
AL06 AL12 AM03 AM04 AM05
CJ08 HJ07